

ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

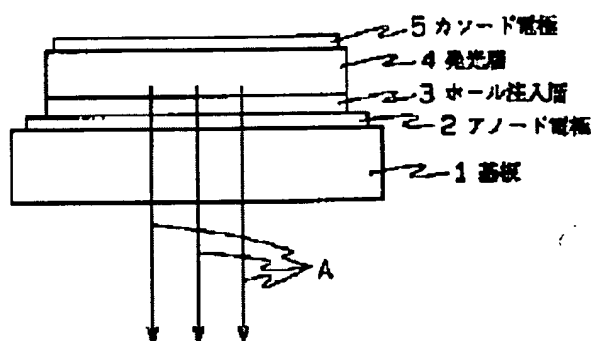
Patent number: JP11204266
Publication date: 1999-07-30
Inventor: FUCHIGAMI HIROYUKI; TSUNODA MAKOTO
Applicant: MITSUBISHI ELECTRIC CORP
Classification:
- International: H05B33/22; H05B33/10; H05B33/14
- european:
Application number: JP19980002027 19980108
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP11204266

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescence (EL) element requiring a lower driving voltage and having higher efficiency than the conventional organic EL element.

SOLUTION: A luminescent layer 4 made of an organic compound is pinched by an anode electrode 2 and a cathode electrode 5 to form this organic EL element. A hole injection layer 3 made of a π -conjugate oligomer is provided between the anode electrode 2 and the luminescent layer 4, the π -conjugate oligomer has a higher ionization potential than at least that of the anode electrode 2, and this molecule aggregate is made of multiple π -conjugate oligomers having the ionization potentials discretely distributed from near the ionization potential of the anode electrode 2 to near the ionization potential of the luminescent layer 4.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 0 4 2 6 6

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 7 月 3 0 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H05B 33/22			H05B 33/22	D
33/10			33/10	
33/14			33/14	A
// C07C 15/14			C07C 15/14	
15/50			15/50	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 1 0 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平 1 0 - 2 0 2 7

(22) 出願日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 1 月 8 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 6 0 1 3

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号

(72) 発明者 淵上 宏幸

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三
菱電機株式会社内

(72) 発明者 角田 誠

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三
菱電機株式会社内

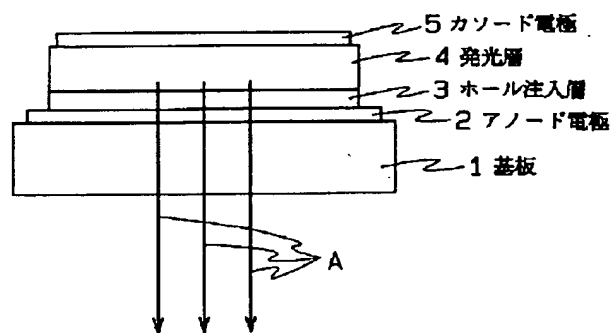
(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 従来の有機 E L 素子に比べて駆動電圧が低く高効率の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 アノード電極とカソード電極で有機化合物からなる発光層を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、アノード電極と発光層との間に π 共役系オリゴマーからなるホール注入層を具備し、該 π 共役系オリゴマーが少なくともアノード電極より高いイオン化ポテンシャルのものであり、かつ該イオン化ポテンシャルがアノード電極のイオン化ポテンシャル付近から発光層のイオン化ポテンシャル付近まで離散的に分布した複数の π 共役系オリゴマーからなる分子集合体で構成されてなる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アノード電極とカソード電極で有機化合物からなる発光層を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、アノード電極と発光層との間に π 共役系オリゴマーからなるホール注入層を具備し、該 π 共役系オリゴマーが少なくともアノード電極より高いイオン化ポテンシャルのものであり、かつ該イオン化ポテンシャルがアノード電極のイオン化ポテンシャル付近から発光層のイオン化ポテンシャル付近まで離散的に分布した複数の π 共役系オリゴマーからなる分子集合体で構成されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】 前記ホール注入層の電子親和力が少なくとも発光層の電子親和力より小さく、かつ該電子親和力が離散的に分布した複数の π 共役系オリゴマーからなる分子集合体で構成されてなる請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 前記アノード電極と発光層との間に繰り返し単位数が異なる複数の π 共役系オリゴマーからなるホール注入層を具備してなる請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】 前記ホール注入層が、繰り返し単位構造の異なる複数種の π 共役系オリゴマーを混合してなる請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】 前記ホール注入層が、繰り返し単位数の異なる複数の π 共役系オリゴマーと該 π 共役系オリゴマーと異なるホール輸送性の化合物分子を混合してなる請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】 前記ホール注入層とアノード電極の間あるいは前記ホール注入層と発光層の間の少なくとも一方にホール輸送性の化合物分子からなるホール輸送層が挿入されてなる請求項 3、4 または 5 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】 前記ホール注入層が真空蒸着法の共蒸着によって作製されてなる請求項 3、4 または 5 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、偏光性発光を有した有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 1987年に有機化合物薄膜を発光層あるいは電荷輸送層に用いた有機エレクトロルミネッセンス素子 (以下、「有機EL素子」ともいう) が開発された。

【0003】 例えばシー ダブリュー タン (C. W. Tang) およびエス エー ヴァンスリック (S. A. VanSlyke) 著、アプライド フィジックス レターズ (Applied Physics Letters) 51 [12] (1987) p.913-915には、図3に示すような有機EL素子の基本構造を開示されている。図3は、従来の有機EL素子の基本構造を示す概略断面

図である。図3において、1は基板、2はアノード電極、4は発行層、5はカソード電極、6はホール輸送層を示す。従来の有機EL素子は、基板1、アノード電極2、ホール輸送層6、発光層4、カソード電極5が順次積層されたものとなっている。ホールはアノード電極2からホール輸送層6を介して発光層4へ注入され、電子はカソード電極5から発光層4へ注入される。発光層4に注入されたホールと電子は発光層で再結合し、基底状態へ失活するときのエネルギーが光 (矢印Bで示される) となって外部へ放射される。一般的に、アノード電極2は、ITOなど仕事関数が大きく透明な薄膜で構成され、光はこの透明電極側から外部へ取り出される。カソード電極としては仕事関数の小さなMgなどの仕事関数の小さな薄膜で構成され、発光層としては、一般にキノリノール錯体などの蛍光性の材料が用いられている。ホール輸送層6はアノード電極から発光層へ効率よくホールを輸送し、さらにはホールを効率よく発光層4に注入する作用がある。さらにホール輸送層は発光層からホール輸送層に電子が流出するのをブロックする作用も有する。このことにより、上記構成の有機EL素子では低電圧で高輝度の発光が得られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記のごとく、有機EL素子は、低電圧で駆動可能であるが、実用化に際しては、さらなる低電圧駆動化が要求されている。また同時に、さらなる発光効率の向上が求められている。有機EL素子では、カソード電極と発光層、アノード電極とホール輸送層およびホール輸送層と発光層の各界面にエネルギー障壁が存在し、電荷はそのエネルギー障壁を越えて発光部位まで到達しなければならない。

【0005】 図4は、従来の有機EL素子のエネルギーダイアグラム図である。図4において、縦軸はエネルギー (eV) を示す。さらに、12はアノード電極の準位、14は発光層の準位、15はカソード電極の準位、16はホール輸送層の準位を示す。さらに、17は再結合の際のホールおよび電子間のエネルギーの差を示し、該再結合により該エネルギー差に相当する波長の光をアノード側に放出する。18は、該放出する光を示す。同図に示すように、ホールに対してはアノード電極からホール輸送層へ移動する際に、アノード電極とホール輸送層の界面のエネルギー障壁10aを越えなければならない。さらにホール輸送層から発光層に移動する際に、ホール輸送層と発光層の界面のエネルギー障壁10bを越えなければならない。一方、電子に対してはカソード電極から発光層へ移動する際に、カソード電極と発光層の界面のエネルギー障壁11を越えなければならない。このエネルギー障壁が高いほど、ホールや電子が界面を移動しにくくなり、所定の発光強度を得るために高い駆動電圧が必要となってしまう。

【0006】 また、図4において、発光層へ注入された

電子が発光層からホール輸送層へ移動しないよう電子が発光層とホール輸送層の界面のエネルギー障壁を越えないようにしなければならない。この電子に対する発光層とホール輸送層の界面のエネルギー障壁が低いほど電子が発光層からホール輸送層へ流出して、ホールとの再結合確率が低下して発光効率が低下してしまう。

【0007】従来の有機EL素子にはかかる問題があった。

【0008】こうしたエネルギー障壁の高さは、ホールに対してはアノード電極の材料の仕事関数、ホール輸送層や発光層の材料のイオン化ポテンシャルの各々の差であり、また電子に対してはカソード電極の材料の仕事関数、ホール輸送層や発光層の材料の電子親和力の各々の差であり、構成される材料によって決定される。そこで、上記問題に対して、従来、特開平8-31574号公報において、ホール輸送層のアノード電極側近傍にイオン化ポテンシャルが該ホール輸送層より小さく、かつアノード電極より大きい材料を含有する構造の有機EL素子が開示されている。しかしながら、上記問題を十分に解決するに至っていない。

【0009】叙上の事実に鑑み、本発明の目的は、従来の有機EL素子に比べて駆動電圧が低く高効率の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1記載の有機EL素子は、アノード電極とカソード電極で有機化合物からなる発光層を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、アノード電極と発光層との間に π 共役系オリゴマーからなるホール注入層を具備し、該 π 共役系オリゴマーが少なくともアノード電極より高いイオン化ポテンシャルのものであり、かつ該イオン化ポテンシャルがアノード電極のイオン化ポテンシャル付近から発光層のイオン化ポテンシャル付近まで離散的に分布した複数の π 共役系オリゴマーからなる分子集合体で構成されてなるものである。

【0011】また、本発明の請求項2記載の有機EL素子は、前記ホール注入層の電子親和力が少なくとも発光層の電子親和力より小さく、かつ該電子親和力が離散的に分布した複数の π 共役系オリゴマーからなる分子集合体で構成されてなるものである。

【0012】さらに、本発明の請求項3記載の有機EL素子は、前記アノード電極と発光層との間に繰り返し単位数が異なる複数の π 共役系オリゴマーからなるホール注入層を具備してなるものである。

【0013】さらに、本発明の請求項4記載の有機EL素子は、前記ホール注入層が、繰り返し単位構造の異なる複数種の π 共役系オリゴマーを混合してなるものである。

【0014】さらに、本発明の請求項5記載の有機EL素子は、前記ホール注入層が、繰り返し単位数の異なる

複数の π 共役系オリゴマーと該 π 共役系オリゴマーと異なるホール輸送性の化合物分子を混合してなるものである。

【0015】さらに、本発明の請求項6記載の有機EL素子は、前記ホール注入層とアノード電極の間あるいは前記ホール注入層と発光層の間の少なくとも一方にホール輸送性の化合物分子からなるホール輸送層が挿入されてなるものである。

【0016】また、本発明の請求項7記載の有機EL素子は、前記ホール注入層が真空蒸着法の共蒸着によって作製されてなるものである。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明は、アノード電極とカソード電極で有機化合物からなる発光層を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、アノード電極と発光層との間にホール注入層を挿入してなる有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0018】本発明の有機EL素子の各層について図1に従って説明する。図1は、本発明の有機EL素子の基本構造を示す概略断面図である。図1において、1は基板、2はアノード電極、3はホール注入層、4は発光層、5はカソード電極を示す。本発明の有機EL素子は、基板1、アノード電極2、ホール注入層3、発光層4、カソード電極5が順次積層されたものとなっている。ホールはアノード電極2からホール注入層3を介して発光層4へ注入され、電子はカソード電極5から発光層4へ注入される。発光層4に注入されたホールと電子は発光層で再結合し、基底状態へ失活するときのエネルギーが光（矢印Aで示される）となって外部へ放射される。

【0019】本発明の有機EL素子の基本的層構造は図3に示す従来の有機EL素子と同じである。

【0020】本発明においては前述のとおり、アノード電極と発光層の間に挿入したホール注入層に最大の特徴を有する。

【0021】なお、本発明においては、便宜上、アノード電極と発光層との間に設けるイオン化ポテンシャルを設計した π 共役系オリゴマーからなる層を「ホール注入層」と呼び、従来から用いられているアノード電極と発光層の間に挿入するホール輸送層（ホール注入層）を「ホール輸送層」と呼び区別した。

【0022】図3に示す従来の有機EL素子は、ホールを発光層に輸送するためにホール輸送層を設けていた。この場合、アノード電極からホール輸送層へホールが移動する際のエネルギー障壁あるいはホール輸送層から発光層へホールが移動する際のエネルギー障壁のいずれかあるいはその両方が高くなり、駆動電圧が高くなっていた。さらに、発光層からカソード電極へ電子が移動する際のエネルギー障壁が低くなり、発光効率がその分低下していた。これに対して、本発明のホール注入層では、

繰り返し単位数の異なる複数種のオリゴマー分子から構成しており、そのため駆動電圧および発光効率に優れるというものである。図2は、本発明の有機EL素子のエネルギー状態を表すエネルギーダイヤグラム図である。図2において、縦軸はエネルギー(eV)を示す。また、図4と同一の箇所は同じ符号を用いて示す。さらに、13はホール注入層の真空準位を示す。

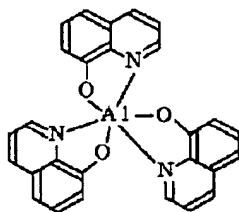
【0023】本発明におけるアノード電極としては、発光層または電子輸送層にホールを効率よく注入するという点から、仕事関数が4.0 eV以上の電気伝導体からなるものであれば従来から用いられているものであっても良く、金属、無機酸化物、半導体などの無機物、有機物などのいずれからなるものであってもよい。さらに詳しくは、有機EL素子においては、通常基板側、すなわちアノード電極側から光を取り出すため、ITO(インジウム錫酸化物)、 In_2O_3 (酸化インジウム)、 SnO_2 (酸化錫)などからなる透明な電極であるのが好ましい。

【0024】本発明におけるカソード電極としては、発光層または電子輸送層に電子を効率よく注入するという点から仕事関数が4.5 eV以下である電気伝導体であれば従来から用いられているものであっても良く、金属、無機酸化物、半導体などの無機物、有機物などのいずれからなるものであってもよい。さらに詳しくは注入効率の点から、Al、Mg:Ag合金などからなる電極であるのが好ましい。

【0025】本発明の発光層を構成する有機化合物としては、式(1)：

【0026】

【化1】



(1)

【0027】に示されるトリス(8-ハイドロキシキノリン)アルミニウム(Alq_3)に代表されるようなキノリノール錯体、ジステリルアリレン誘導体およびポリ(2,5-フェニレンビニレン)あるいはポリ(9,9-ジヘキシルフルオレン)に代表されるようなπ共役系高分子およびこれらにレーザー色素をドーブしたものなど従来からのものでよい。

【0028】また、本発明において用いる基板は、従来から用いられているものであればよいが、有機EL素子においては、基板側から光を取り出すため、例えばサファイア結晶、石英、各種ガラス、ポリカーボネートなどのプラスチックなどの発光領域で透明な基板を用いるのが好ましい。

【0029】本発明の有機EL素子は、原則として基

板、アノード電極、発光層、ホール注入層およびカソード電極からなるが、発光層へのホールの注入を効率よく行い、さらには電子をブロックするためにアノード電極と発光層との間にホール輸送層を設けても良く、また、発光層への電子の注入を効率よく行い、さらにはホールをブロックするために発光層とカソード電極との間に電子輸送層を設けても良い。この場合、ホール輸送層および電子輸送層を構成する材料は従来からのものでよい。

【0030】本発明のホール注入層を構成する有機化合物としては、フェニレンオリゴマー、チオフェンオリゴマー、セレンフェンオリゴマー、アニリンオリゴマー、フェニレンビニレンオリゴマー、チエニレンビニレンオリゴマー、フェニレンエチニレンオリゴマー、チエニレンエチニレンオリゴマー、ピリジンオリゴマー、ピロールオリゴマーおよびこれら混合物、およびこれら共重合体などのπ共役系オリゴマー分子を用いる。また、これらπ共役系オリゴマーを従来からホール輸送層として用いられているトリフェニルジアミン誘導体などと混合してホール注入層を形成しても構わない。

【0031】次に、本発明の有機EL素子の製造方法を説明する。

【0032】まず、基板上に例えばスパッタ法などの真空中でのドライプロセスでアノード電極を作製した後にアノード電極の上に、ホール注入層を作製する。このばあい、予めアノード電極の設けられたガラス基板を用いても良い。ホール注入層を形成する前に従来用いられているホール輸送層を形成しても良い。さらに、ホール注入層の上に、発光層を形成する。そして、発光層の上にカソード電極を形成する。また、カソード電極を形成する前に発光層の上に従来から用いられている電子輸送層を形成しても良い。アノード電極、ホール輸送層、発光層、電子輸送層およびカソード電極は従来から用いられている材料で、従来からの作製方法でよい。

【0033】ホール注入層の作製方法は、真空蒸着法、分子線蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、クラスターイオンビーム法、イオン蒸着法、イオンプレーティング法、各種化学気相堆積(CVD)法、プラズマ重合法、パルスレーザー蒸着法などのドライプロセスであればよいが、ホール注入層となる薄膜をマイルドな条件で形成するという点から真空蒸着法、分子線蒸着法を用いるのが好ましい。さらに、簡便にホール注入層を作製するという点から、真空蒸着法が最も好ましい。

【0034】本発明では、複数種の分子によってホール注入層を構成する。従って、上記ドライプロセスにおいて、複数の蒸発源から同時に分子を堆積させるのが好ましい。さらに、簡便に発光層を作製するという点から、真空蒸着法において共蒸着させるのが好ましい。以下、真空蒸着法の共蒸着に代表させて本発明の発光層の作製方法を説明するが、当業者であれば他の方法によっても本発明の発光層を作製することができる。

【0035】ひとつの蒸発源に一種類の化合物分子を装填し、こうした蒸発源を複数用意する。また、ひとつの蒸発源に蒸発温度の近い化合物分子を複数種装填してもよい。蒸着は複数種同時に行い、薄膜組成が複数の分子種からなるようにする。このときの真空度は、 10^{-2} Pa より高ければよい。堆積速度は、例えば水晶振動子を有する膜厚センサーを用いてそれぞれの蒸発源に対して制御する。堆積速度は特に制限はないが、結晶化しやすい分子種が他と比較して高くないようにする。また、基板温度は、例えば冷却する場合には液体窒素を用い、また加熱する場合にはヒーターを用い、熱電対によりモニターして温度調整器で制御すれば良く、温度範囲は特に制限がないが有機分子が基板表面に付着する効率の点から $-196 \sim +300^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましく、さらに簡単に温度制御ができるという点から $20 \sim 300^{\circ}\text{C}$ であるのが特に好ましい。

【0036】

【実施例】以下に、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらだけに限定されるものではない。

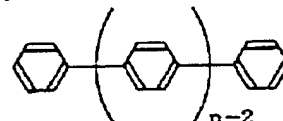
【0037】実施例1

10

まず、アノード電極であるITOをコートしたガラス基板（シート抵抗 $15\Omega/\square$ ）をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、次いで純水で洗浄し、さらにイソプロピルアルコールでリンスしてただちに乾燥させた。この基板を真空チャンバー内の基板ホルダーに導入し、 10^{-5} Pa まで真空排気を行った。蒸発セルを加熱し、基板上に繰り返し単位数の異なる式（2）：

【0038】

【化2】



(2)

【0039】に示すフェニレンオリゴマーを共蒸着してホール注入層（厚さ 50 nm ）を作製した。このとき基板温度は 25°C とした。

【0040】表1は、フェニレンオリゴマーの、繰り返し単位数に対するイオン化ポテンシャル（eV）および電子親和力（eV）を示す表である。

20 【0041】

【表1】

表 1

	イオン化ポテンシャル (eV)	電子親和力 (eV)
$n-2=0$	6.07	1.53
$n-2=1$	5.97	2.41
$n-2=2$	5.90	2.64
$n-2=3$	5.87	2.77
$n-2=4$	5.80	2.67
$n-2=5$	5.73	2.65
$n-2=6$	5.71	2.64
ポリマー	5.65	2.63

【0042】また、ホール注入層のモル組成比はおおよそ $(n-2=1) : (n-2=2) : (n-2=3) : (n-2=4) : (n-2=5) : (n-2=6) = 1 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2$ とした。引き続き、ホール注入層上に式（1）に示すAlq3を蒸着して発光層（厚さ 50 nm ）を作製した。次に、MgとAgを共蒸着して、カソード電極（厚さ 50 nm 、Mg : Ag = 10 : 1重量比）を作製し、前述した図1に示す構造を持つ本

40 発明の有機EL素子を得た。

【0043】（評価法）得られた有機EL素子にDC電圧を印加したときの発光輝度を通常の輝度計で測定し、発光輝度が 1 cd/m^2 となる発光開始電圧を評価する方法で調べた。得られた結果を表2に示す。

【0044】

【表2】

表 2

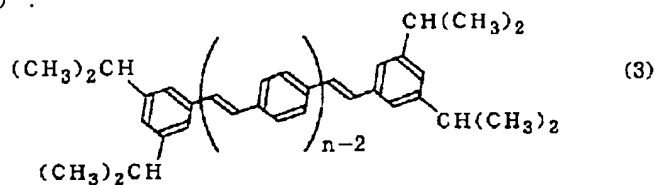
有機EL素子各層に用いた材料	アノード電極	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
	基板	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
	ホール輸送層	—	—	—	—
	ホール注入層	フェニレンオリゴマー	フェニレンビニレンオリゴマー	フェニレンオリゴマー 1, 2, 3, 4 (1:2:2:2)	フェニレンオリゴマー 1, 2, 3, 4, 5, 6 (1:2:2:2:2:2)
	繰り返し単位数 n-2 (組成比)	1, 2, 3, 4, 5, 6 (1:2:2:2:2:2)	1, 2, 3, 4 (1:1:1:1)	フェニレンビニレンオリゴマー 1, 2, 3 (2:2:2)	TPD (10)
	発光層	Alq ₃	Alq ₃	Alq ₃	Alq ₃
評価結果	カソード電極	Mg, Ag	Mg, Ag	Mg, Ag	Mg, Ag
	発光開始電圧 (V)	3.5	3.2	2.6	2.3

【0045】実施例2

【0046】

ホール注入層を作製するために用いる有機化合物を繰り 20 【化3】

返し単位数の異なる式(3)：



【0047】に示すフェニレンビニレンオリゴマーを共蒸着してホール注入層(厚さ50nm)を作製した。このとき基板温度は25℃とした。

の、繰り返し単位数に対するイオン化ポテンシャル(eV)および電子親和力(eV)を示す表である。

【0048】表3は、フェニレンビニレンオリゴマー

30 【0049】

【表3】

表 3

	イオン化ポテンシャル (eV)	電子親和力 (eV)
$n-2=1$	5.46	2.33
$n-2=2$	5.32	2.47
$n-2=3$	5.22	2.57
$n-2=4$	5.20	2.59
$n-2=5$	5.17	2.62
$n-2=6$	5.15	2.64
$n-2=7$	5.13	2.66
$n-2=8$	5.12	2.67
ポリマー	5.02	2.76

【0050】また、ホール注入層のモル組成比はおよそ
 $(n-2=1) : (n-2=2) : (n-2=3) :$
 $(n-2=4) = 1 : 1 : 1 : 1$ とした。このほかは実
 施例1と同様にして本発明による有機EL素子を製造し
 た。

【0051】得られた有機EL素子について実施例1と
 同じ評価を行った。結果を表2に示す。

【0052】実施例3

ホール注入層を作製するために用いる有機化合物を繰り
 返し単位数の異なる式(2)に示すフェニレンオリゴマ
 ーならびに式(3)に示すフェニレンビニレンオリゴマ
 ーを共蒸着してホール注入層(厚さ50nm)を作製し
 た。このとき基板温度は25℃とした。また、ホール注
 入層のモル組成比はおよそフェニレンオリゴマー($n-2=1$) : ($n-2=2$) : ($n-2=3$) : ($n-2=4$) = 1 : 2 : 2 : 2、フェニレンビニレンオリゴマ
 ー($n-2=1$) : ($n-2=2$) : ($n-2=3$) = 2 : 2 : 2とした。このほかは実施例1と同様にして本
 発明による有機EL素子を製造した。

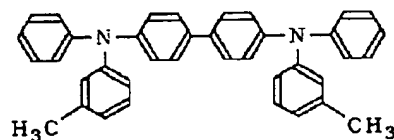
【0053】得られた有機EL素子について実施例1と
 同じ評価を行った。結果を表3に示す。

【0054】実施例4

ホール注入層を作製するために用いる有機化合物を繰り
 返し単位数の異なる式(2)に示すフェニレンオリゴマ
 ーならびに式(4) :

【0055】

【化4】



(4)

【0056】に示すN, N'-ジフェニル-N, N'-
 ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニ
 ル]-4, 4'-ジアミン(TPD)を共蒸着してホー
 ル注入層(厚さ50nm)を作製した。このとき基板温
 度は25℃とした。また、ホール注入層のモル組成比は
 およそ $(n-2=1) : (n-2=2) : (n-2=3) : (n-2=4) : (n-2=5) : (n-2=6) = 1 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2$ とした。このほかは実施
 例1と同様にして本発明による有機EL素子を製造し
 た。

【0057】得られた有機EL素子について実施例1と
 同じ評価を行った。結果を表2に示す。

【0058】実施例5

ホール注入層を作製するために用いる有機化合物を繰り
 返し単位数の異なる式(3)に示すフェニレンビニレン
 オリゴマーならびに式(4)に示すTPDを共蒸着して
 ホール注入層(厚さ50nm)を作製した。このとき基
 板温度は25℃とした。また、ホール注入層のモル組成
 比はおよそ $(n-2=1) : (n-2=2) : (n-2=3) : (n-2=4) = 1 : 1 : 1 : 1$ とした。この
 ほかは実施例1と同様にして本発明による有機EL素子
 を製造した。

【0059】得られた有機EL素子について実施例1と
 同じ評価を行った。結果を表4に示す。

50 【0060】

【表 4】

表 4

		実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
有機EL素子各層に用いた材料	アノード電極	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO
	基板	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
	ホール輸送層	—	TPD	—	フェニレン6量体	TPD
	ホール注入層	フェニレンビニレンオリゴマー 1, 2, 3, 4 (1:1:1:1)	フェニレンオリゴマー	複層 [第一] フェニレンビニレンオリゴマー 1, 2, 3, 4 (1:1:1:1) [第二] フェニレンオリゴマー 1, 2, 3, 4, 5, 6 (1:2:2:2:2:2)	—	—
	繰り返し単位数 n-2 (組成比)	TPD (4)	1, 2, 3, 4, 5, 6 (1:2:2:2:2:2)			
	発光層	Alq ₃	Alq ₃	Alq ₃	Alq ₃	Alq ₃
	カソード電極	Mg, Ag	Mg, Ag	Mg, Ag	Mg, Ag	Mg, Ag
評価結果	発光開始電圧 (V)	2.2	2.0	2.8	12.5	8.0

【0061】実施例 6

まず、アノード電極である I T O をコートしたガラス基板 (シート抵抗 15 Ω /□) をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、次いで純水で洗浄し、さらにイソプロピルアルコールでリンスしてただちに乾燥させた。この基板を真空チャンバー内の基板ホルダーに導入し、10⁻⁵ Pa まで真空排気を行った。蒸発セルを加熱し、アノード電極上に、T P D を蒸着してホール輸送層 (厚さ 50 nm) を作製した。次に、該ホール輸送層上にホール注入層を作製するために用いる有機化合物を繰り返し単位数の異なる式 (2) に示すフェニレンオリゴマーを共蒸着してホール注入層 (厚さ 30 nm) を作製した。このとき基板温度は 25℃とした。また、ホール注入層のモル組成比はおおよそ (n-2=1) : (n-2=2) : (n-2=3) : (n-2=4) : (n-2=5) : (n-2=6) = 1 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 とした。このほかは実施例 1 と同様にして本発明による有機 E L 素子を製造した。

【0062】得られた有機 E L 素子について実施例 1 と同じ評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0063】実施例 7

まず、アノード電極である I T O をコートしたガラス基板 (シート抵抗 15 Ω /□) をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、次いで純水で洗浄し、さらにイソプロピルアルコールでリンスしてただちに乾燥させた。この基板を真空チャンバー内の基板ホルダーに導入し、10⁻⁵ Pa まで真空排気を行った。蒸発セルを加熱し、アノード電極上に、繰り返し単位数の異なる式 (3) に示すフェニレンビニレンオリゴマーを共蒸着して第一のホー

ル注入層 (厚さ 20 nm) を作製した。次に、該第一のホール注入層上に繰り返し単位数の異なる式 (2) に示すフェニレンオリゴマーを共蒸着して第二のホール注入層 (厚さ 20 nm) を作製した。このとき基板温度は 25℃とした。また、第一のホール注入層のモル組成比はおおよそ (n-2=1) : (n-2=2) : (n-2=3) : (n-2=4) = 1 : 1 : 1 : 1 とした。第二のホール注入層のモル組成比はおおよそ (n-2=1) : (n-2=2) : (n-2=3) : (n-2=4) : (n-2=5) : (n-2=6) = 1 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 とした。このほかは実施例 1 と同様にして本発明による有機 E L 素子を製造した。

【0064】得られた有機 E L 素子について実施例 1 と同じ評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0065】比較例 1

式 (2) に示すフェニレンオリゴマーのうち繰り返し単位数が n-2=4 であるフェニレン 6 量体を蒸着してホール輸送層 (厚さ 50 nm) を作製した。このとき基板温度は 25℃とした。このほかは実施例 1 と同様にして本発明による有機 E L 素子を製造した。

【0066】得られた有機 E L 素子について実施例 1 と同じ評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0067】比較例 2

式 (4) に示す T P D を蒸着してホール輸送層 (厚さ 50 nm) を作製した。このとき基板温度は 25℃とした。この比較例においては、ホール注入層を設けなかった。このほかは実施例 1 と同様にして本発明による有機 E L 素子を製造した。

【0068】得られた有機 E L 素子について実施例 1 と

同じ評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 0 6 9 】

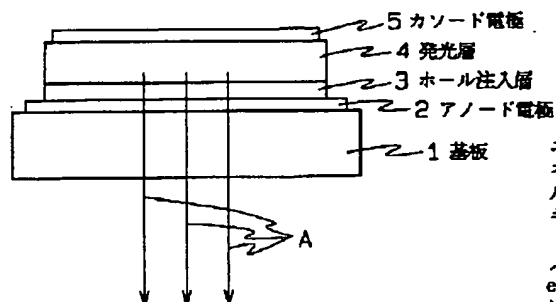
【発明の効果】本発明の請求項 1 記載の有機 E L 素子は、アノード電極とカソード電極で有機化合物からなる発光層を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、アノード電極と発光層との間に π 共役系オリゴマーからなるホール注入層を具備し、該 π 共役系オリゴマーが少なくともアノード電極より高いイオン化ポテンシャルのものであり、かつ該イオン化ポテンシャルがアノード電極のイオン化ポテンシャル付近から発光層のイオン化ポテンシャル付近まで離散的に分布した複数の π 共役系オリゴマーからなる分子集合体で構成されてなるものである、低電圧駆動が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

【 0 0 7 0 】また、本発明の請求項 2 記載の有機 E L 素子は、前記ホール注入層の電子親和力が少なくとも発光層の電子親和力より小さく、かつ該電子親和力が離散的に分布した複数の π 共役系オリゴマーからなる分子集合体で構成されてなるものである、高発光効率の有機エレクトロルミネッセンスを提供することができる。

【 0 0 7 1 】さらに、本発明の請求項 3 記載の有機 E L 素子は、前記アノード電極と発光層との間に繰り返し単位数が異なる複数の π 共役系オリゴマーからなるホール注入層を具備してなるものである、低電圧駆動が可能な高発光効率の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

【 0 0 7 2 】さらに、本発明の請求項 4 記載の有機 E L 素子は、前記ホール注入層が、繰り返し単位構造の異なる複数種の π 共役系オリゴマーを混合してなるものである、低電圧駆動が可能な高発光効率の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

【 図 1 】



【 0 0 7 3 】さらに、本発明の請求項 5 記載の有機 E L 素子は、前記ホール注入層が、繰り返し単位数の異なる複数の π 共役系オリゴマーと該 π 共役系オリゴマーと異なるホール輸送性の化合物分子を混合してなるものである、低電圧駆動が可能な高発光効率の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

【 0 0 7 4 】さらに、本発明の請求項 6 記載の有機 E L 素子は、前記ホール注入層とアノード電極の間あるいは前記ホール注入層と発光層の間の少なくとも一方にホール輸送性の化合物分子からなるホール輸送層が挿入されてなるものである、低電圧駆動が可能な高発光効率の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

【 0 0 7 5 】また、本発明の請求項 7 記載の有機 E L 素子は、前記ホール注入層が真空蒸着法の共蒸着によって作製されてなるものである、低電圧駆動が可能な高発光効率の有機エレクトロルミネッセンス素子を簡便に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 図 1 】 本発明の有機 E L 素子の基本構造を示す概略断面図である。

【 図 2 】 本発明の有機 E L 素子のエネルギー状態を表すエネルギーダイアグラム図である。

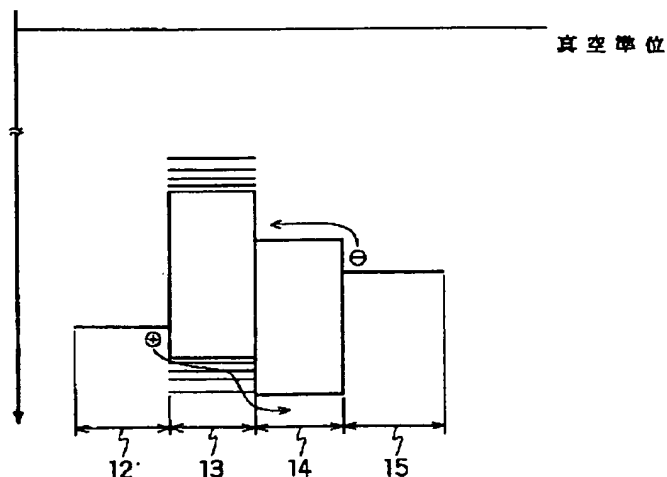
【 図 3 】 従来の有機 E L 素子の基本構造を示す概略断面図である。

【 図 4 】 従来の有機 E L 素子のエネルギー状態を表すエネルギーダイアグラム図である。

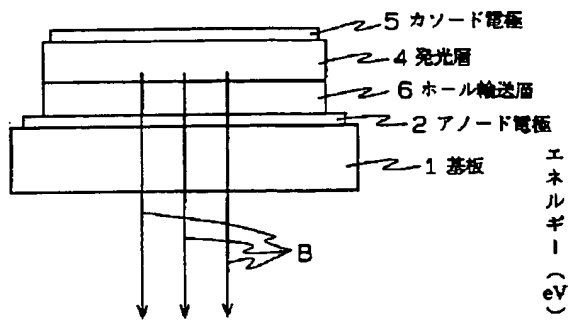
【符号の説明】

1 基板、2 アノード電極、3 ホール注入層、4 発光層、5 カソード電極、6 ホール輸送層。

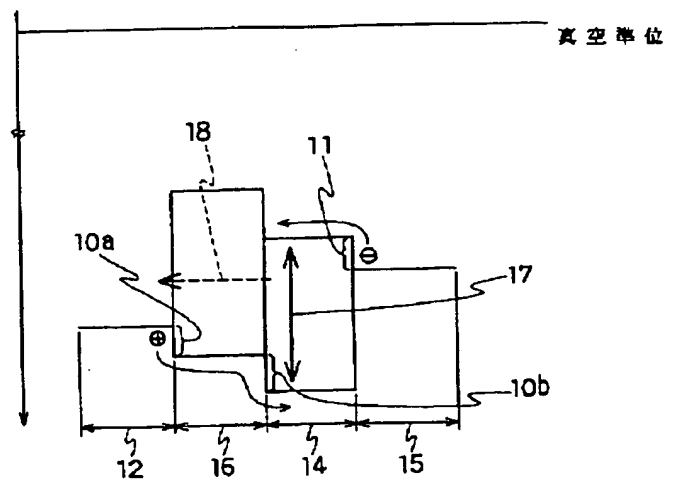
【 図 2 】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
211/54			211/54	
C08G 61/02			C08G 61/02	
61/10			61/10	
C09K 11/06	610		C09K 11/06	610
	615			615
	620			620
	680			680